

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-3080

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F.I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/22		8815-3K		
H 0 1 L 33/00	A	8934-4M		
H 0 5 B 33/14		8815-3K		
// C 0 9 K 11/00	F	6917-4H		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-151486

(22)出願日 平成3年(1991)6月24日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 中村 浩昭

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 楠本 正

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【目的】 耐電圧性を向上させ、均一発光を可能にし、さらに発光効率を落とさず高効率の有機EL素子を開発すること。

【構成】 発光層と陰極との間に、絶縁性の金属酸化物を挿入してなる有機EL素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光層と陰極との間に、エネルギーギャップが4.0 eV以上の絶縁性の金属酸化物を挿入してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 金属酸化物が、MgOである請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 発光層が、芳香族メチリデン化合物である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、詳しくは耐電圧性にすぐれると共に、電極の付着性がよく、発光効率の高い有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と記す。）は、有機発光体を対向電極で挟んで構成されており、一方の電極からは電子が注入され、もう一方の電極からは正孔が注入される。この注入された電子と正孔が、発光層内で再結合するときに発光が生じる。このような素子には、発光体として、例えば単結晶物質が用いられていたが、単結晶物質では製造費が高く、機械的強度の点からも問題が多かった。さらに、発光体の厚さを薄くすることが容易でなく、1 mm程度の厚さの発光体では発光が微弱であり、また、100 V以上の駆動電圧が必要な場合があり、実用の域には達していなかった。

【0003】そこで、例えばアントラセンの1 μ m以下の膜を得ようとする試みが、蒸着法（Thin Solid Films, 94, 171, 1982）やラングミュア-ブロッジェット法（LB法：Thin Solid Films, 99, 283, 1983）により行われている。しかし、充分な性能を得るには、厳しく管理された成膜条件下で、数千オングストロームの薄膜を形成する必要がある。また、発光層は、高精度の薄膜として形成されるものの、電子や正孔の移動や再結合などによる機能分子の励起確率が低いため、効率のよい発光が得られず、特に消費電力や輝度の点で満足できるものではない。また、陽極と発光層との間に正孔注入層を設け、正孔の密度を挙げることにより高い発光効率を得られることが知られている（特開昭57-51781号公報、同59-194393号公報参照）。しかし、高輝度を得ようとして高電界を印加すると素子が壊れてしまう問題があった。

【0004】さらに、絶縁層としては、有機物層（特にLB膜を用いて作成したもの）、あるいはSiO₂を用いて有機層と電極の間に挿入した有機EL素子が開示されている（特開昭61-37873号公報、同61-37882号公報、同61-37883号公報、同61-37884号公報参照）。しかし、有機物を絶縁層とし

て用いた場合、Mg電極との接着性が乏しく、長時間有機EL素子を駆動させると、有機物とMg電極の界面が破壊される問題があった。また、均一発光を得ることができなかった。SiO₂を有機層と電極の間に挿入した場合には、成膜方法としてスパッタリングやCVD（化学気相蒸着法）など比較的エネルギーの高い方法（高温、加速粒子）を用いる必要があった。この方法を用いると、有機EL素子を構成している発光層や正孔注入層に用いられている有機物を溶融あるいは結晶化させ、有機物の性能が低下するという問題があった。また、スパッタ粒子が有機物を攻撃し、界面を変質させ電子や正孔の注入特性を喪失させるという悪影響を及ぼす問題があった。実際、SiO₂を絶縁層として用いた発明において、SiO₂はITO上でしか成膜していない。ところで、コダック社のTangらは、Applied Physics Letter, 51巻, 12号, P913. 「Organic electroluminescent diodes」において、発光層として電子伝達性の化合物である8-ヒドロキシキノリン誘導体、正孔注入層としてジアミン誘導体を用いることにより、電子及び正孔の障壁性が高効率の有機EL素子を実現する上で重要であることを指摘している。しかし、これを実現するための満足ができる材料は見出されていない。また、ピンホール防止の目的で発光と電子注入化合物による機能を分離し、微結晶性の発光層を用い、発光層と陰極の間に電子注入層を設けたものも試みられている（Japanese Journal of Applied Physics, 27, 2, L269, 1988 及び27, 4, L713, 1988）が、発光効率の向上がみられない。発光効率の向上を目的として、電子注入層の代わりに発光層よりイオン化エネルギーの大きな正孔障壁層を設けたものも検討されている（特開平2-195683号公報）。しかし、正孔障壁層として有機物しか用いていないため正孔障壁性が不充分であった。さらに、発光均一性の目的で陰極と発光層の接着性を高めるため、電子注入層や正孔障壁層を陰極と発光層の間に設ける技術も挙げられている（特開平2-195683号公報、特開平2-255788号公報）。しかし、素子の寿命、微細加工等の実用化に問題があった。そこで、本発明者らは上記の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた。

【0005】

【課題を解決するための手段】その結果、本発明者らは、発光層と陰極の間に絶縁性（4.0 eV以上）の金属酸化物層を挿入した有機EL素子が、耐電圧性を向上させ、陰極に用いる金属の付着性を改善させ均一発光を可能にし、さらに広いエネルギーギャップ（4.0 eV以上）の効果により正孔障壁性を有し電子と正孔の再結合性を高め、発光効率を落とさず高効率であることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0006】すなわち、本発明は、発光層と陰極との間に、エネルギーギャップ（以下、E_gと記す。）が4.0

eV以上の絶縁性の金属酸化物を挿入してなる有機EL素子を提供するものである。

【0007】上記の如く、本発明の有機EL素子は、発光層と陰極との間にEgが4.0 eV以上の絶縁性の金属酸化物を挿入してなるものである。耐電圧性を向上させる場合は、通常の素子構成のどの位置にこの金属酸化物を挿入してもよく、特に発光層と陰極との間にこの金属酸化物を挿入すると、広いEgのためイオン化エネルギーも大きくなり、正孔障壁層として作用し有効に発光効率を向上させることができる。また、陰極と発光層との付着性も改善することができる。ところで、絶縁性を有するものとしては、金属酸化物以外にも例えば有機物、SiO₂などが挙げられる。しかし、有機物は金属酸化物に比べ耐電圧性に劣り、SiO₂は薄膜作成時に表面温度が上昇し有機EL素子の構成要素としては不適格である。それらに対し、金属酸化物は耐電圧性が高く、薄膜作成時の表面温度を低く抑えることができ、本発明において有効に利用することができる。ここで、本発明において用いられる金属酸化物とは、Egが4.0 eV以上、好ましくは4.5 eV以上のものである。Egが4.0 eV未満の場合は半導体となり、絶縁性の上で好ましくなく、耐電圧性も不十分である。

【0008】本発明で用いられるEgが4.0 eV以上の金属酸化物としては、例えばMgO, BaO, CaO, NiO等が挙げられる。これら金属酸化物は、半導体に比べ応用範囲が限られており、Egが詳しく測定された例は少ない。本発明者らが調査した上記金属酸化物のEgを、以下に示す。

MgO: 4.5 eV以上 (光吸収スペクトルを測定し、得られた結果を外挿した。)

BaO: 4.2 eV以上 (R.H.Bube, "Photoconductivity of Solids", P233, John Wiley & Sons, Inc. (1960)).

CaO: 7.03 eV以上 (Phys. Rev. P1380, 1969年)

NiO: 4.0 eV (American Institute of Physics Handbook (McGraw-Hill, 1972) 3rd. 9-19)

【0009】本発明の有機EL素子における金属酸化物は、上記化合物を、例えば真空蒸着法(抵抗加熱法、電子ビーム蒸着法、高周波誘導加熱法、反応性蒸着法、分子線エキタビシー法、ホットウォール蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法、イオンアシスト蒸着法等)、スパッタ法(2極スパッタ法、2極マグネトロンスパッタ法、3極及び4極プラズマスパッタ法、反応スパッタ法、イオンビームスパッタ法等)、CVD(熱CVD、プラズマCVD、レーザーCVD、有機金属CVD(MOCVD)等)等の公知の薄膜化法により成膜して形成することができる。この中で好ましいものとしては、下地の有機物に悪影響を及ぼすことの少ない電子ビーム蒸着法や反応性蒸着法が挙げられる。金属酸化物の層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は1 nm~500 nm、好ましくは2 nm~25 nm

である。膜厚を1 nm未満にした場合は均一な薄膜が得られず、500 nmを超えると電力の消費が大きくなる。

【0010】金属酸化物の成膜条件は、成膜に用いる蒸着法及び金属酸化物によって異なる。例えば、金属酸化物としてMgO、蒸着法として電子ビーム蒸着法を用いた場合は、真空チャンバーの蒸着前の真空度を 1×10^{-2} Pa以下、好ましくは 6×10^{-3} Pa以下とし、蒸着速度を50 nm/秒以下、好ましくは1 nm/秒以下として、蒸着原料であるMgOに電子線(約4 kVで加速)を当て2600℃以上に加熱し蒸気を飛ばして成膜する。このときの基板温度は、200℃以下、好ましくは100℃以下である。また、金属酸化物としてMgO、蒸着法として反応性蒸着法を用いた場合は、真空チャンバーの蒸着前の真空度を 1×10^{-2} Pa以下、好ましくは 6×10^{-3} Pa以下とし、真空チャンパー内に酸素及び/又は水蒸気を導入する。そのとき、真空チャンパー内の圧力を 7×10^{-3} Pa以上、好ましくは 1×10^{-2} Pa以上にした後、蒸着原料である金属Mgを1000℃以下、好ましくは800℃以下に加熱し、蒸着速度を50 nm/秒以下、好ましくは1 nm/秒以下とする。このときの基板温度は、200℃以下、好ましくは100℃以下である。

【0011】本発明の有機EL素子は、上記のEgが4.0 eV以上の絶縁性の金属酸化物を発光層と陰極との間に、挿入することを特徴とし、その他の素子の構成、形状、大きさ等は、有機EL素子として機能する限り限定されない。

【0012】また、本発明で用いる有機EL素子の有機材料としては、種々のものがある。例えば、発光材料として使用可能な有機化合物としては、特に限定はないが、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物等を挙げることができる。具体的に化合物名を示せば、例えば、特開昭59-194393号公報に記載のものがあげられる。その代表例としては、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*tert*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアジアゾール; 4, 4'-ビス(5, 7-*tert*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン; 4, 4'-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン; 2, 5-ビス(5, 7-ジ-*tert*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン; 2, 5-ビス[5- α , α -ジメチルベンジル]-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン; 2, 5-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3, 4-ジフェニルチオフエン; 2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン; 4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ピフェニル; 5-メチル-2-〔2-

〔4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾール)フェニル〕ビニル〕ベンゾオキサゾール; 2-(2-(4-クロロフェニル)ビニル)ナフト〔1, 2-d〕オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2, 2'-p-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、2-(2-[4-(2-ベンゾイミダゾール)フェニル]ビニル)ベンゾイミダゾール; 2-(2-(4-カルボキシフェニル)ビニル)ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。さらに他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ1971, 628~637頁及び640頁に列挙されている。前記金属キレート化オキシノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報記載のものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム; ビス(8-キノリノール)Mg; ビス(ベンゾ〔f〕-8-キノリノール)亜鉛; ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキシド; トリス(8-キノリノール)In; トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム; 8-キノリノールリチウム; トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム; ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム; ポリ〔亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン〕などの8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエピンドリジオンなどが挙げられる。

【0013】また、スチリルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に記載のものを用いることができる。その代表例としては、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン; 1, 4-(3-メチルスチリル)ベンゼン; 1, 4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン; ジスチリルベンゼン; 1, 4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン; 1, 4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン; 1, 4-ビス(2-メチルスチリル)2-メチルベンゼン; 1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼン等が挙げられる。

【0014】また、特開平2-252793号公報に記載のジスチリルピラジン誘導体を発光材料として用いることができる。その代表例としては、2, 5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン; 2, 5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン; 2, 5-ビス〔2-(1-ナフチル)ビニル〕ピラジン; 2, 5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン; 2, 5-ビス〔2-(4-ビフェニル)ビニル〕ピラジン; 2, 5-ビス〔2-(1-ビレニル)ビニル〕ピラジンなどが挙げられる。その他のものとして、例えば欧州特許第0387715号明細書に記載のポリフェニル系化合物も発光材料として用いることもできる。

【0015】さらに、前記化合物以外に、例えば12-

フタロペリノン(J.Appl.Phys., 第27巻, L713(1988年)); 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン; 1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン(Appl.Phys.Lett., 第56巻, L799(1990年)); ナフトルイミド誘導体(特開平2-305886号公報); ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報); オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、また第38回応用物理学関係連合演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体); アルダジン誘導体(特開平2-220393号公報); ピラジリン誘導体(特開平2-220394号公報); シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報); ピロロピロール誘導体(特開平2-296891号公報); スチリルアミン誘導体(Appl.Phys.Lett., 第56巻, L799(1990年))あるいはクマリン系化合物(特開平2-191694号公報)を用いることができる。さらに、発光材料としては特願平2-248749号明細書及び特願平2-279304号明細書で示された二量体化合物も挙げられる。発光材料としては、さらに、国際特許WO90/13148や、Appl.Phys.Lett., vol 58, 18, P1982(1991)に記載されているような高分子化合物も好ましい。本発明では、特に発光材料として、芳香族ジメチリデン系化合物(欧州特許0388768号明細書に記載のもの)を用いることが好ましい。具体例としては、1, 4-フェニレンジメチリデン; 4, 4'-フェニレンジメチリデン; 2, 5-キシリレンジメチリデン; 2, 6-ナフチレンジメチリデン; 1, 4-ビフェニレンジメチリデン; 1, 4-p-テレフェニレンジメチリデン; 9, 10-アセトラセンジイルジメチリデン等及びそれら誘導体が挙げられる。

【0016】上記発光材料を用いた発光層の形成方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることがより好ましい。ここで分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶液状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは、凝集構造、高次構造の相異や、それに起因する機能的な相異により区分することができる。また、該発光層は、特開昭57-51781号公報などに開示されているように、樹脂などの結着剤と該化合物とを溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化し、形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、通常5nm~5μmの範囲が好ましい。

【0017】本発明の有機EL素子における発光層は、電界印加時に、陽極又は正孔注入層より正孔を注入する

ことができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。なお、正孔の注入されやすさと、電子の注入されやすさには違いがあっても構わない。また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、どちらか一方を移動することが好ましい。

【0018】この有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1 μm、好ましくは10～200 nmの範囲で選ばれる。

【0019】一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、Na、Na-K合金、Mg、Li、Mg/Cu混合物、Al/Al₂O₃混合物、Inなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10～500 nm、好ましくは50～200 nmの範囲で選ばれる。なお、この有機EL素子においては、該陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であることが、発光を透過するため、発光の取出し効率がよく好都合である。

【0020】本発明において、正孔注入層、電子注入層は特に必要な有機EL素子の構成要素ではなく、用いても用いなくてもよい。ここで、正孔注入材料として使用可能な化合物としては、特に制限はないが、前記の好ましい性質を有するものであればよく、従来、光導伝材料において、正孔注入材料として慣用されているものや有機EL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。この正孔注入材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいづれかを有するものであり、有機物あるいは無機物どちらでもよい。該正孔注入材料としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許第3,112,197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリーラルカン誘導体（米国特許

第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリーラルアミン誘導体（米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3,526,501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号明細書などに記載のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）などを挙げることができる。さらに、正孔注入輸送材料としては、シラザン誘導体（米国特許第4950950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、また特願平1-211399号明細書で示された導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。

【0021】本発明においては、これらの化合物を正孔

注入材料として使用することができるが、次に示すポルフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報などに記載のもの）及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物（米国特許第4,127,412号明細書，特開昭53-27033号公報，同54-58445号公報，同54-149634号公報，同54-64299号公報，同55-79450号公報，同55-144250号公報，同56-119132号公報，同61-295558号公報，同61-98353号公報，同63-295695号公報等参照），特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0022】該ポルフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン；1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン銅(II)；1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン亜銅(II)；5,10,15,20-テトラキス(ベンタフルオロフェニル)-21H,23H-ポルフィン；シリコンフタロシアニンオキシド；アルミニウムフタロシアニクロリド；フタロシアニン(無金属)；ジリチウムフタロシアニン；銅テトラメチルフタロシアニン；銅フタロシアニン；クロムフタロシアニン；亜鉛フタロシアニン；鉛フタロシアニン；チタニウムフタロシアニンオキシド；Mgフタロシアニン；銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。また、該芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル；N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル(TPDA)；2,2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン；1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン；N,N,N',N'-テトラ-*p*-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル；1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン；ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン；ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン；N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル；N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル；4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル；N,N,N-トリ(*p*-トリル)アミン；4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン；4-N,N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン；3-メトキシ-4'-N,N-ジフェニルアミノスチルベンゼン；N-フェニルカルバゾールなどが挙げられる。また、発光材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物も使用可能である。

【0023】本発明の有機EL素子における正孔注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート

法、キャスト法、LB法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。正孔注入層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmである。この正孔注入層は、これらの正孔注入輸送材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。

【0024】また、電子注入材料として使用可能な化合物は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。このような電子注入材料については、特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。例えば、ニトロ置換フルオレノン誘導体、特開昭57-149259号，同58-55450号，同63-104061号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体、Polymer Preprints, Japan Vol. 37, No.3 (1988), p.681等に記載されているジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、Japanease Journal of Applied Physics, 27, L 269(1988)、特開昭60-69657号，同61-143764号，同61-148159号公報等に記載されているフレオレニリデンメタン誘導体、特開昭61-225151号，同61-233750号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体及びアントロン誘導体、Appl. Phys. Lett., 55, 15, 1489や前述の第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体、特開昭59-194393号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物等が挙げられる。この公報では該物質は発光層を形成する材料として開示されているが、我々は検討の結果、本発明の電子注入層を形成する材料として用いることができることがわかった。

【0025】また、8-キノリノール誘導体の金属錯体で具体的には次に挙げる化合物、即ち、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ならびにアルミニウム、In以外のMg, Cu, Ga, Sn, Pb錯体等がある。メタルフリーあるいはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基、スルホン酸基等で置換されているものも望ましい。また、発光材料として示したジスチリルピラジン誘導体も電子注入材料として挙げられる。

【0026】電子注入層として使用可能な有機化合物としては、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmである。この電子注入層は、これらの電子注入材料1種又は2種

以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記層とは別種の化合物からなる電子注入層を積層したものであってもよい。さらに無機物であるp型-Si, p型-SiCによる正孔注入輸送材料、n型-Si, n型-SiCによる電子注入輸送材料を電子注入輸送材料として用いることができる。例えば、国際公開公報W090/05998に開示されている無機半導体等が挙げられる。

【0027】次に、本発明の方法において有機EL素子を作製する好適な例を説明する。本発明の素子構成としては、陽極/発光層/MgO層/陰極、陽極/正孔注入層/発光層/MgO層/陰極、陽極/発光層/電子注入層/MgO層/陰極、陽極/正孔注入層/電子注入層/MgO層/陰極、陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極、陽極/正孔注入層/発光層/MgO層/電子注入層/陰極等が挙げられるが、ここでは、例えば、陽極/正孔注入層/発光層/MgO層/陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。なお、MgOに代えて他の金属酸化物、例えばBaO, CaO, NiO等を用いることもできる。まず適当な基板に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に正孔注入輸送材料からなる薄膜を形成し、正孔注入層を設ける。該正孔注入輸送材料の薄膜化の方法としては、前記のごとくスピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。該正孔注入材料の薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、再結合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度50~450℃、真空度10⁻⁵~10⁻³Pa、蒸着速度0.01~50nm/sec、基板温度-50~300℃、膜厚5nm~5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。次に発光層の形成後、前述のMgO層を形成し、その上に陰極用物質からなる薄膜を、10~500nm好ましくは50~200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。なお、この有機EL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、MgO層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧5~40V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ均一な発光をする。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0028】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

実施例1

25mm×75mm×1.1mmのサイズの白板ガラス基板上にITO電極を100nmの厚さで作製したものを透明電極基板とした。この基板をイソプロピルアルコールにて30分間超音波洗浄した後、純水で30分間超音波洗浄し、さらにイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄した。この透明電極基板を市販の蒸着装置（日本真空技術社製）の基板ホルダに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPDA)を200mg入れ、また別のモリブデン製のポートに4, 4'-(2, 2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)を200mg入れて真空層を1×10⁻⁴Paまで減圧した。その後、TPDA入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明電極基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜した。この時の基板温度は室温であった。これを真空層より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりDPVBiを発光層として60nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が250℃で蒸着速度が0.1~0.2nm/秒、基板温度は室温であった。次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにMgリボン1gを入れ、また別のモリブデン製の抵抗加熱ポートにインジウム(In)500mgを装着した。その後、真空層を2×10⁻⁴Paまで減圧してから、真空槽内に酸素ガスを8×10⁻²Paになるように導入し、Mgを入れたポートを加熱してMg蒸気が発生させ蒸着速度0.05nm/秒で発光層上に蒸着して、膜厚10nmの酸化物層を製膜した。さらに、再び真空層を2×10⁻⁴Paまで減圧してから、Inの入ったポートを500℃まで加熱して、Inを蒸着速度0.03~0.08nm/秒で蒸着させ、同時に抵抗加熱法により、もう一方のポートからMgの入ったポートを800℃まで加熱して、Mgを蒸着速度1.7~2.8nm/秒で蒸着した。以上の条件で、InとMgの混合金属電極を発光層上に150nm積層蒸着し対向電極とした。得られた有機EL素子のITOを陽極、Mg/In混合電極を陰極として、印加電圧30V、電流密度300mA/cm²で3000cd/m²の輝度の均一な青色発光を観察した。また、この有機EL素子は印加電圧32.5Vで破壊した。

【0029】実施例2

発光層に2, 5-ビス-(2, 2'-ジバタトリルビニル)キシレンを用い、MgO膜厚を20nmにした以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作成した。この有機EL素子のITOを陽極、Mg/In混合電極を陰極として、印加電圧35V、電流密度360mA/c

m^2 で $1722 \text{ cd}/\text{m}^2$ の輝度の均一な青緑色発光を観察した。また、この有機EL素子は印加電圧 40 V で破壊した。

【0030】実施例3

発光層にトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq_3)を用いた以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作成した。この有機EL素子のITOを陽極、 Mg/In 混合電極を陰極として、印加電圧 30 V 、電流密度 $400 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で $5000 \text{ cd}/\text{m}^2$ の輝度の均一な青緑色発光を観察した。また、この有機EL素子は印加電圧 35 V で破壊した。

【0031】実施例4

実施例1と同様にして発光層まで作成し、 MgO のペレットを同じ真空槽内にある電子ビーム蒸着器に取付け 4 kV の加速電圧で電子を MgO のペレットにあて表面を加熱し、蒸着速度 $0.05 \text{ nm}/\text{秒}$ で蒸着させ、膜厚 10 nm の酸化物層を製膜した。この有機EL素子のITOを陽極、 Mg/In 混合電極を陰極として、印加電圧 30 V 、電流密度 $300 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で $2000 \text{ cd}/\text{m}^2$ の輝度の均一な青色発光を観察した。また、この有機EL素子は印加電圧 35 V で破壊した。

【0032】実施例5

Mg の代わりにバリウム(Ba)を用いた以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作成した。即ち、 MgO の代わりに BaO を、陰極と発光層の間に挿入した。この BaO は、モリブデンのボートを 800°C に加熱し、蒸着速度 $0.05 \text{ nm}/\text{秒}$ で蒸着させて得られた。膜厚は 10 nm であった。この有機EL素子のITOを陽極、 Mg/In 混合電極を陰極として、印加電圧 30 V 、電流密度 $250 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で $1200 \text{ cd}/\text{m}^2$

の輝度の均一な青色発光を観察した。また、この有機EL素子は印加電圧 32.5 V で破壊した。

【0033】比較例1

MgO 膜を設けなかった以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作成した。この有機EL素子のITOを陽極、 Mg/In 混合電極を陰極として、印加電圧 12.5 V 、電流密度 $1500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で $1500 \text{ cd}/\text{m}^2$ の輝度の直径 $100 \mu\text{m}$ 程度のリング状の形状の青色発光を観察した。また、この有機EL素子は印加電圧 15 V で破壊した。

【0034】参考例(MgO 膜生成の確認) 実施例1と同じ条件で、真空チャンバーに酸素を導入し、金属 Mg を抵抗加熱して蒸発させ、チャンバー内で酸化し、 Au を蒸着させた(MgO の酸素とガラス基板の酸素との測定混同を避けるため、ガラス基板と酸化物層の間に Au を挿入した。)ガラス基板上に蒸着させ膜厚 30 nm の膜を作成した。この膜をXPS(X線光電子分光法)で分析した結果、 Mg のピークのシフトと膜内の Mg と酸素の量の割合から、この膜は MgO であることを確認した。

【0035】

【発明の効果】 上述の如く、本発明によれば、発光層と陰極の間に絶縁性(4.0 eV 以上)の金属酸化物層を挿入してなる有機EL素子は、耐電圧性を向上させ、陰極に用いる金属の付着性を改善させ均一発光を可能にし、さらに広いエネルギーギャップ(4.0 eV 以上)の効果により正孔障壁性を有し、電子と正孔の再結合性を高め、発光効率を落とさず高効率の有機EL素子を得ることができる。従って、本発明は、化学工業、特に表示素子の分野で有効に利用することが期待できる。